

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-336287

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl.

C09D 5/44
B05D 1/36
C09D 5/00
C09D 7/12
C09D163/00
C09D175/04
// C08G 18/58
C08G 18/80

(21)Application number : 11-146376

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1999

(72)Inventor : MURAKAMI RYOICHI
BESSHOKOJI
FUKAHARA YUTAKA

(54) LOW GLOSS LEAD-FREE CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING
COMPOSITION, COATING FILM FORMING METHOD AND COATED MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide lead-free cationic electrodeposition coating compositions capable of obtaining low gloss coating films easy to find low temperature curability and the strain and deformation of substrates without using lead based compounds and tin based catalysts, a method for forming coating films and coated materials.

SOLUTION: Low gloss lead-free cationic electrodeposition coating compositions comprise a cationic group-containing base resin, a blocked isocyanate based curing agent, and a zinc compound with a content of the zinc compound of 0.2-1 pt.wt. in terms of zinc ion based on 100 pts.wt. of the coating solids content and do not contain a tin based catalyst. Preferably, the compositions further comprise crosslinked resin fine particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-336287

(P2000-336287A)

(43)公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコト⁸(参考)

C 0 9 D 5/44

C 0 9 D 5/44

△ 4 D 0 7 5

B 0 5 D 1/36

B 0 5 D 1/36

△ 4 J 0 3 4

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

F 4 J 0 3 8

7/12

7/12

Z

△

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-146376

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(22)出願日 平成11年5月26日 (1999.5.26)

(72)発明者 村上 良一

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社内

(72)発明者 別所 孝治

愛知県高浜市新浜町3丁目1番5号 日本

ペイント株式会社内

(72)発明者 布花原 豊

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低光沢鉛フリー-カチオン電着塗料組成物、塗膜形成方法および塗装物

(57)【要約】

【課題】鉛系化合物および錫系触媒を用いず、低温硬化性と基材の歪、撓みを見つけやすい低光沢塗膜が得られる鉛フリー-カチオン電着塗料組成物、塗膜形成方法および塗装物を提供することである。

【解決手段】カチオン性基含有基体樹脂と、ブロックイソシアネート系硬化剤と、亜鉛化合物を含有し、前記亜鉛化合物の含有量が、亜鉛イオンとして塗料固形分100重量部に対して0.2~1重量部であって、錫系触媒を含まない低光沢鉛フリー-カチオン電着塗料組成物、好ましくは、架橋樹脂微粒子をさらに含有する該低光沢鉛フリー-カチオン電着塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン性基含有基体樹脂と、ブロックイソシアネート系硬化剤と、亜鉛化合物とを含有し、前記亜鉛化合物の含有量が、亜鉛イオンとして塗料固形分100重量部に対して0.2~1重量部であって、錫系触媒を含まないことを特徴とする低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物。

【請求項2】架橋樹脂微粒子をさらに含有する、請求項1記載の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物。

【請求項3】前記架橋樹脂微粒子の含有量が、樹脂固形分100重量部に対して1~15重量部である、請求項1または2記載の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物。

【請求項4】前記亜鉛イオン/前記架橋樹脂微粒子重量比が1/60~1/1である、請求項2または3記載の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物。

【請求項5】前記カチオン性基含有基体樹脂が、アミノ基含有ポリマーを水溶性有機酸または無機酸によりカチオン化したものである、請求項1乃至4のいずれか1項記載の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物。

【請求項6】前記カチオン性基含有基体樹脂が、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂である、請求項1乃至5のいずれか1項記載の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物。

【請求項7】前記ブロックイソシアネート系硬化剤のブロック剤が、フェノール類、ラクタム類、オキシム類の少なくとも1種である、請求項1乃至6のいずれか1項記載の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物。

【請求項8】基材に請求項1乃至7のいずれか1項記載の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物を用いて、下塗り塗膜を乾燥膜厚5~40μmで形成し、さらに上塗塗膜を形成する塗膜形成方法。

【請求項9】請求項8記載の塗膜形成方法により塗膜が形成された塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カチオン電着塗料組成物、特に、低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】カチオン電着塗料組成物は、自動車ボディーや部品の下塗りに用いられており、高耐食性の塗膜が求められている。この高耐食性を実現するために、一般的なカチオン電着塗料組成物は、防錆顔料として塩基性鉛顔料を含んでいる。ところが鉛系の顔料は、環境汚染を防止する観点から使用が回避されつつある。このため、鉛系化合物を用いずに鉛系化合物を用いた場合と同等の耐食性を実現可能なカチオン電着塗料組成物が求められている。

【0003】またカチオン電着塗料組成物には、高耐食

性だけでなく、低温硬化性も要求されている。これは、電着塗装時の焼付温度を低く設定することにより、電着塗装時にかかるエネルギーコストの低減を図ろうとするものである。これまでのカチオン電着塗料組成物には、通常錫系触媒が用いられているが、この錫系触媒についても鉛系化合物と同様に環境汚染防止の観点から使用が回避されつつある。さらに、先の塩基性鉛顔料は硬化触媒としても作用することが知られていることから、これらの化合物を含まなくとも低温硬化性を有するカチオン電着塗料組成物が求められている。

【0004】このような課題は、例えば、特開平7-258586号公報、特開平5-320544号公報および、特開平6-33001号公報に、に開示されたカチオン電着塗料組成物により、解決されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の各種カチオン電着塗料組成物は、下塗り塗膜として用いた場合、得られる電着塗膜表面の光沢が高すぎて、基材の歪や撓みを見つけ難く、塗装ラインでの実用性を損なうという問題点を有する。

【0006】従って本発明が解決しようとする課題は、鉛系防錆顔料および錫系触媒を用いず、高耐食性ならびに低温硬化性を有し、低光沢塗膜が得られるカチオン電着塗料組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題に鑑み鋭意研究した結果、本発明に至った。課題を解決するための手段は、下記の通りである。

【0008】1. カチオン性基含有基体樹脂と、ブロックイソシアネート系硬化剤と、亜鉛化合物とを含有し、上記亜鉛化合物の含有量が、亜鉛イオンとして塗料固形分100重量部に対して0.2~1重量部であって、錫系触媒を含まないことを特徴とする低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物、

2. 上記架橋樹脂微粒子をさらに含有する、上記の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物、

3. 上記架橋樹脂微粒子を樹脂固形分100重量部に対して1~15重量部である、上記の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物、

4. 上記亜鉛化合物/上記架橋樹脂微粒子重量比が1/60~1/1である、上記の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物、

5. 上記カチオン性基含有基体樹脂が、アミノ基含有ポリマーを水溶性有機酸または無機酸によりカチオン化したものである、上記の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物、

6. 上記カチオン性基含有基体樹脂が、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂である、上記の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物、

7. ブロックイソシアネート系硬化剤のブロック剤が、

フェノール類、ラクタム類、オキシム類の少なくとも1種である、上記の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物。

【0009】8. 基材に上記の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物を用いて、下塗り塗膜を乾燥膜厚5～40μmで形成し、さらに上塗塗膜を形成する塗膜形成方法、および

9. 上記の塗膜形成方法により塗膜が形成された塗装物。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0011】本発明は、カチオン性基含有基体樹脂と、ブロックイソシアネート系硬化剤と、亜鉛化合物とを含有し、前記亜鉛化合物の含有量が、亜鉛イオンとして塗料固形分100重量部に対して0.2～1重量部であって、錫系触媒を含まないことを特徴とする低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物である。なお、本発明の低光沢とは、60度光沢測定において、80以下をいい、好ましくは、70以下をいう。

【0012】カチオン性基含有基体樹脂

具体的なカチオン性基含有基体樹脂としては、アミノ基含有ポリマーをギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、アクリル酸などの水溶性有機酸または塩酸、リン酸などの無機酸によってカチオン化したもの、3級アミノ基含有ポリマーを4級化したもの、およびエポキシ基含有ポリマーにスルフィド化合物またはホスフィン化合物を上記水溶性有機酸共存下でオニウム化したものが挙げられるが、アミノ基含有ポリマーをカチオン化したものが好ましい。

【0013】上記アミノ基含有ポリマーとしては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂を骨格とするものが挙げられる。それぞれの樹脂へのアミノ基の導入は、当業者によく知られた方法で行うことができ、例えば、エポキシ樹脂の場合にはエポキシ基へのアミン化合物の付加などにより実施することができるものである。上記のうちで好ましいものは、高耐食性の観点よりエポキシ樹脂、アクリル樹脂、およびポリウレタン樹脂である。

【0014】上記カチオン化可能な官能基含有基体樹脂は、1級および/または2級の水酸基と3級のアミノ基とを含み、アミノ価が30～150、より好ましくは、45～120で、かつ平均分子量が200～20000であることが好ましい。なお、アミノ価が30未満の場合は、安定なエマルジョンを得にくく、150を越えると、クーロン効率や再溶解性等の電着塗装作業性に問題が生じるおそれがある。

【0015】上記カチオン化可能な官能基含有基体樹脂として、さらに好ましいものは、分子内にオキサゾリドン環を含む変性エポキシ樹脂である。このものは上記の特数値を有することが特に好ましい。この変性エポキシ

樹脂は、ジイソシアネート化合物を反応させたビスウレタン化合物あるいは他の活性水素化合物を反応させたヘテロウレタン化合物と、エポキシ樹脂とを脱アルコール反応させることにより得ることができる。オキサゾリドン環を含む変性エポキシ樹脂を基体樹脂として用いることにより、加熱減量に起因する電着塗膜のやせが起これにくくなる。

【0016】ブロックイソシアネート系硬化剤

本発明の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物に含有されるブロックイソシアネート系硬化剤は、ポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基にブロック剤を付加したものである。本発明で用いられるブロックイソシアネート系硬化剤1分子に含まれるブロックイソシアネート基の個数は、3個以上が好ましい。

【0017】上記ポリイソシアネート化合物としては、トリメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のアルキレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、シクロヘキサンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のシクロアルキレン系ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジイソシアネートジエチルベンゼン等の芳香脂肪族ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリイソシアネートベンゼン、トリイソシアネートトルエン等のトリイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンテトライソシアネート等のテトライソシアネート、トリレンジイソシアネートの2量体または3量体等の重合ポリイソシアネート、上記各種ポリイソシアネート化合物にエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA、ヘキサントリオール、グリセリン、ペタタエリスリトール、ヒマシ油、トリエタノールアミン等の低分子活性水素含有有機化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物等が挙げられる。

【0018】ブロック剤としては、フェノール類、ラクタム類、オキシム類、アルコール類、アミノアルコール類、アミン類あるいはイミド類、活性メチレン含有化合物、あるいはメルカブタン類、酸アミド類、イミダゾール類、尿素類、カルバミン酸塩類、亜硫酸塩類等が挙げられる。

【0019】本発明に用いられるブロック剤は、低温硬化性の点よりフェノール類、ラクタム類、オキシム類より選ばれた少なくとも1種のブロック剤を用いることが好ましく、他のブロック剤を併用してもよい。

【0020】フェノール類として、フェノール、クレゾ

ール、キシレノール、 α -ブチルフェノール、 p -ノニルフェノール、 p -tert-オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸等を挙げることができる。

【0021】ラクタム類として、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 δ -バレロラクタム、 β -ブロピオラクタム等を挙げることができる。

【0022】オキシム類として、ホルムアミドキシム、アセトキシム、アセトアルドキシム、シクロヘキサンオキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム等を挙げることができる。

【0023】アルコール類として、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、2-エチルヘキサノール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル等を挙げることができる。

【0024】アミノアルコールとして、ジメチルエタノールアミン、ジメチルプロパノールアミン、ジメチルイソプロパノールアミン、ジメチルブタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、2-[2-(ジメチルアミノ)エトキシ]エタノール、2-(2-[2-(ジメチルアミノ)エトキシ]エトキシ)エタノール、1-[2-(ジメチルアミノ)エトキシ]-2-ブロパノール、1-(1-[1-(ジメチルアミノ)-2-ブロポキシ]-2-ブロポキシ)-2-ブロパノール等を挙げることができる。

【0025】アミン類あるいはイミド類としては、ジフェニルアミン、キシリジン、カルバゾール、ジブチルアミン、コハク酸イミド、フタル酸イミド等を挙げることができる。

【0026】活性メチレン含有化合物としては、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等を挙げることができる。

【0027】本発明の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物における、上記基体樹脂/上記硬化剤固形分比は、好ましくは50/50~90/10、より好ましくは60/40~80/20である。前記割合から外れると、硬化性に問題を生じるおそれがある。

【0028】亜鉛化合物

本発明の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物で用いられる亜鉛化合物は、硬化助剤的に機能することにより、光沢を低下させる働きをするものと考えられる。

本発明の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物に含有される亜鉛化合物としては、電着塗料中で亜鉛イオンとしてイオン化するものであれば使用することができる。具体的には、 ZnO 、 $Zn(OH)_2$ 、 $ZnAl_2O_4$ 等の無機亜鉛化合物、または以下の有機酸亜鉛金属塩を用いることができる。なお、上記亜鉛化合物は、2種以上含有されていても構わない。

【0029】有機亜鉛化合物としては、ギ酸、酢酸、酪酸、カプロン酸、オクチル酸、ラウリン酸、ミリストン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ネオデカン酸、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エルカ酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、ビスフェニル酢酸、ビスフェニル酪酸、ビスフェニルプロピオン酸、ビスシクロベンタンカルボン酸、ビスマセト酢酸、安息香酸、メチル安息香酸、ビスマトキシ安息香酸、ビスター・シャリーブチル安息香酸、ビスヒドロキシ安息香酸、無水フタル酸、テレフタル酸、コハク酸、マレイイン酸、無水マレイイン酸、フマル酸等のモノまたはジ有機酸との亜鉛金属塩が挙げられる。

【0030】また上記亜鉛化合物は、後述の各種顔料、特に防錆顔料の水可溶成分を抑制するために用いられる顔料処理剤として含有されることも可能である。この場合、好ましいものとしては、亜鉛ジ酢酸塩、亜鉛ジオクチル酸塩、亜鉛ジラウリン酸塩、亜鉛ジ安息香酸塩が挙げられる。

【0031】亜鉛化合物の含有量は、亜鉛イオンとして塗料固形分100重量部に対して0.2~1重量部であり、好ましくは0.5~1重量部である。0.2重量部未満では、低光沢塗膜が形成されず、1重量部を越えても添加に見合うだけの効果が得られない。

【0032】架橋樹脂粒子

本発明の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物には、光沢をさらに低下させるために、架橋樹脂粒子を含有させることができる。上記架橋樹脂粒子は、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等のいずれの樹脂であってかまわないが、製法の容易さからアクリル樹脂粒子であることが好ましい。また、平均粒径は、0.02~30 μm であることが好ましい。平均粒径が0.02 μm 未満では光沢の低下硬化が少なく、30 μm を越えると塗膜がザラツキ、汚れやすくなる。さらに好ましくは0.1~5 μm である。

【0033】上記架橋樹脂粒子がアクリル樹脂の場合、架橋アクリル樹脂微粒子は、(a)分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する単量体(架橋反応用単量体)と(b)分子内に重合可能な基を

一つ有する単官能性单量体とを、水性媒体または非水性有機媒体中で乳化重合、ソープフリー乳化重合、懸濁重合、NAD重合、沈殿重合、溶液重合等により共重合させ、所望により単離、粉碎および筋分けすることにより得られる。0.02~0.6μmの粒子を得る場合には乳化重合、ソープフリー乳化重合およびNAD重合が、0.2~3μmの粒子を得る場合には沈殿重合がそれぞれ適している。所定粒径の微粒子が得られる点を考慮すると、乳化重合またはソープフリー乳化重合を用いることが好ましい。

【0034】上記(a)分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する单量体(架橋反応用单量体)として、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチルプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリートールジアクリレート、ペンタエリスリートールトリアクリレート、ペンタエリスリートールテトラアクリレート、ペンタエリスリートールジメタクリレート、ペンタエリスリートールトリメタクリレート、ペンタエリスリートールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアタロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジメタクリレート、1,1,1-トリヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1,1,1-トリヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、1,1,1-トリヒドロキシメチルプロパンジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレートおよびジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0035】一方、上記(b)分子内に重合可能な基を一つ有する単官能性单量体として、例えばカルボキシル基含有单量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など；ヒドロキシル基含有单量体、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロビルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロビルメタクリレート、ヒドロキシチルアクリレート、ヒドロキシプロビルメタクリレート、アリルアルコール、メタアリルアルコールなど；含窒素アルキルアクリレートもし

くはメタアクリレート、例えばジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなど；重合性アミド、例えばアクリル酸アミド、メタクリル酸アミドなど；重合性ニトリル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなど；アルキルアクリレートもしくはメタアクリレート、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなど；重合性芳香族化合物、例えばスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレンなど；α-オレフィン、例えばエチレン、プロピレンなど；ビニル化合物、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど；ジエン化合物、例えばブタジエン、イソブレンなど；含ケイ素アルキルアクリレート、メタアクリレートもしくは含ケイ素ビニル化合物、例えばマークタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど；含フッ素化合物などを挙げることができる。

【0036】上記架橋樹脂微粒子は、塗料中および電着浴中で安定な分散状態を保つため、アミノ基をカルボン酸によりカチオン化したものや第4級アンモニウム基などのカチオン性基を有することが好適となる。上記架橋樹脂微粒子にカチオン性基を導入するには、エチレン性不飽和結合と塩基性基とを有する单量体、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルビリジン類などを架橋樹脂微粒子の合成に際して、上記单量体を上記(b)单官能性单量体の1成分として用いるか、またはカチオン性末端を与える開始剤を用いて重合する方法がある。

【0037】このようにして製造した架橋樹脂微粒子は、口過、スプレー乾燥、凍結乾燥などの方法で単離し、そのままもしくはミルなどを用いて適当な粒径に粉碎して用いることもできるし、さらに合成した分散液をそのまま、または溶媒を置換して用いることができる。

【0038】本発明の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物が架橋樹脂微粒子を含有する場合、その含有量は所望の光沢度になるように設定されるが、上記カチオン性基含有基体樹脂および上記ブロックイソシアネート系硬化剤の固形分の和である樹脂固形分100重量部に対して1~15重量部であり、好ましくは2~10重量部である。架橋樹脂微粒子が1重量部未満では色ムラが出やすく、15重量部を越えると塗装作業性が低下する。

【0039】また、架橋樹脂微粒子を含有する場合、上記亜鉛化合物との重量比は、亜鉛化合物/架橋樹脂微粒子が1/60~1/1であることが、より好ましい。上記重量比が、1/60未満の場合には低温硬化性が不充分となる恐れがあり、1/1を越えると塗膜の平滑性を損ねる恐れがある。

【0040】その他の成分および製造方法

本発明の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物は、上記成分の他に、亜鉛イオン以外の金属イオンを併用することができる。このような併用金属イオンとして、セリウム、ビスマス、銅、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン等を挙げることができるが、これらの無機化合物、またはこれら金属の有機酸金属塩として、塗料に添加して用いることができる。

【0041】本発明の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物は、さらに必要に応じて顔料、各種添加剤および水以外の溶剤をその他の成分として含んでいてもよい。顔料として酸化チタン；ベンガラ；カーボンブラック等の着色顔料、ケイ酸アルミニウム；沈降性硫酸バリウム等の体質顔料、および例えばリンモリブデン酸とアルミニウム、第2鉄、チタニウム、ジルコニウム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、珪素等の二価または三価金属塩との塩であるリンモリブデン酸アルミニウム、リンモリブデン酸亜鉛；例えばトリポリリン酸、メタリン酸、ピロリン酸等と例えば上記の二価または三価金属塩との塩である縮合りん酸塩、具体的にはトリポリリン酸二水素アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、ピロりん酸第2鉄等の防錆顔料を添加することもできる。顔料を含む場合には、顔料分散用樹脂をさらに含んでいてもよい。

【0042】溶剤としては、水の他にエチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、エチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2、アセトン、メチルエチルケトン、メトキシブタノール、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の水混和性の有機溶剤やキシレン、トルエン、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、四塩化炭素、2-エチルヘキサン、イソホロン、シクロヘキサン、ベンゼン等の水不混和性の有機溶剤を含むことができる。

【0043】本発明の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物は、当業者に知られた方法により、上記成分およびその他の成分を水中に分散して得ることができる。

【0044】塗膜形成方法

本発明の塗膜形成方法は、基材に対し、上記低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物を用いて、下塗り塗膜を乾燥膜厚5～40μmで形成し、さらに上塗り塗膜を形成するものである。上記基材としては、電着可能なものを用いることができる。上記下塗り塗膜の形成は、カチオン電着塗装によるものであるが、カチオン電着塗装はそれ自体既知の方法に従うものであって、一般には、脱イオン水で希釈することにより、固体分濃度を5～40重量%、好ましくは、15～25重量%となるように設定し、さらに、pHを5.5～8.5の範囲内に調整した上記低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物からなる電

着浴を通常、浴温20℃～35℃に調整し、負荷電圧100～450Vの条件で行うことができる。

【0045】電着塗装の膜厚は、乾燥膜厚で、5～40μm、好ましくは、10～30μmの範囲内が適当であり、この膜厚になるように上記電着塗装条件を設定することが好ましい。また、塗膜の焼き付けは、一般に100～200℃、好ましくは、140～160℃で10～30分間の時間の範囲で行うことが適している。

【0046】このように形成された下塗り塗膜上に、必要に応じて中塗り塗膜を形成した後、上塗り塗膜を形成する。なお、上記中塗り塗膜および上塗り塗膜の形成は、自動車等の外板塗装に用いられる、塗料および塗装条件を適用することができる。

【0047】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例を挙げてさらに具体的に説明するが本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0048】製造例1 ブロックイソシアネート系硬化剤Aの製造

還流冷却器、搅拌機、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた5つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート168重量部およびメチルイソブチルケトン（以下「MIBK」と略す。）73.2重量部を仕込み、50℃へ昇温し、これへトリメチロールプロパン34.6重量部を内温が60℃を越えないように保って徐々に滴下した。ついで、メチルエチルケトオキシム106.7重量部を内温が70℃を越えないように保って滴下した。滴下終了後、IRスペクトルによりイソシアネート基のピークが消失するまで70℃に1時間保持し、ブタノール3.9重量部を加え、冷却し、ブロックイソシアネート硬化剤Aを調製した。固体分は80%であった。

【0049】製造例2 アミノ基含有ポリマーの製造
別に用意した製造例1と同じ反応容器に、エポキシ当量188の液状エポキシ樹脂（ダウケミカル社製、商品名「DER-331J」）681重量部、ビスフェノールA269重量部、ノニルフェノール88重量部およびMIBK115重量部を仕込み、140℃に加温して完全に溶解させた。反応触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール2%溶液（キシレン98%）5重量部を加えた後、140～150℃で反応させ、エポキシ当量210を終点としてMIBK146重量部を加えた後、105℃まで冷却した。ついで、n-メチルエタノールアミン47重量部、ジエチレントリアミンのメチルイソブチレンケチミン73%（MIBK溶液）54重量部を添加し、120℃で1時間保温し、アミノ基含有ポリマーを得た。

【0050】製造例3 エマルションAの製造

製造例2で得たアミノ基含有ポリマー1405重量部に、製造例1で得たブロックイソシアネート系硬化剤A692重量部およびn-ヘキシリセロソルブ59重量部

を90℃で30分混合し、88%ギ酸14.6重量部で中和した後、可塑剤（三洋化成社製、商品名「ニューポールYG-1」）18重量部および脱イオン水3113重量部を加えゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固体分36.0%のエマルションAを得た。

【0051】製造例4 顔料分散ペーストの製造

エポキシ当量450のビスフェノール型エポキシ樹脂に2-エチルヘキサノールハーフブロック化イソホロンジイソシアネートを反応させ、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノールおよびジメチロールプロピオン酸で3級スルホニウム化した顔料分散用樹脂ワニス135.3重量部（3級スルホニウム化率70.6%、樹脂固体分60%）、イオン交換水435.0重量部、カーボンブラック8.5重量部、カオリン72.0重量部、二酸化チタン345.0重量部およびリンモリブデン酸アルミニ75.0重量部をサンドグラインドミルで分散し、これをさらに粒度が10μm以下になるまで粉碎して顔料分散ペーストを得た。

【0052】製造例5 オキサゾリドン環含有ポリマーの製造

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下ロートを取り付けた三つ口フラスコを用意した。このフラスコ中に、2,4-トリエンジイソシアネートと2,6-トリエンジイソシアネートとを8:2の割合で混合したもの54重量部およびメチルイソブチルケトン136重量部を加えて攪拌し、これにさらにメタノール11重量部を滴下ロートから30分かけて滴下した。フラスコ内の温度を60℃に維持して30分間反応させ、その後、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル54重量部を滴下ロートからさらに1時間かけて滴下した。温度を60~65℃に保ちながら反応を継続し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収スペクトルが消失した時点で反応を終了した。次に、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとからそれぞれ合成した、エポキシ当量が475のエポキシ樹脂285重量部とエポキシ当量が950のエポキシ樹脂380重量部とをフラスコに加えて均一に混合した。そして、フラスコを120℃に加温してベンジルジメチルアミン0.62重量部を加え、副生するメタノールをデカンターを用いて留去しながら反応させた。これにより、エポキシ当量が1120のカチオン性樹脂を得た。次にフラスコを冷却し、これにジエタノールアミン29重量部、N-メチルエタノールアミン22重量部、およびアミノエタノールアミンのケチミン化物（79%メチルイソブチルケトン溶液）33重量部を加えて110℃で2時間反応させた。反応後、メチルイソブチルケトンにより不揮発分が80%になるまで希釈し、オキサゾリドン環含有ポリマーを得た。

【0053】製造例6 ブロックイソシアネート系硬化剤Bの製造

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた三つ口フラスコを用意した。このフラスコに、三量体ヘキサメチレンジイソシアネートとメチルエチルケトオキシムとを加え、三量体ヘキサメチレンジイソシアネートをメチルエチルケトオキシムによりブロックした。得られたブロックイソシアネートを、メチルイソブチルケトンとブタノールとを95:5での割合で含む混合溶媒で処理し、固体分が95%のブロックイソシアネート系硬化剤Bを得た。

【0054】製造例7 エマルションBの製造

製造例5で得られたポリマーB140重量部（固体分換算）、製造例6で得られたブロックイソシアネート系硬化剤B60重量部（固体分換算）、さらに酢酸3.15重量部を混合し、塗料分散体を得た。これに攪拌しながら脱イオン水を加えた後に、減圧下で有機溶剤を除去し、固体分36%のエマルションBを得た。

【0055】製造例8 架橋性樹脂微粒子の製造

攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサー、デカンターを備えた2リットルコルベンに、エチレングリコールモノメチルエーテル100重量部を仕込み、100℃に昇温、保持した。滴下ロートを2本用意し、一方に100重量部のエチレングリコールモノメチルエーテルを入れその中にN-メチル-N-(ビニルベンジル)タウリンを75重量部溶解した。この際、溶解補助剤として少量のジメチルエタノールアミンを加えた。さらに一方の滴下ロートに2-ヒドロキシエチルアクリレート50重量部、アクリル酸10重量部、メチルメタクリレート110重量部、スチレン110重量部、n-ブチルアクリレート145重量部およびラウリルメルカプタン10重量部を混合し、アゾビスイソブチロニトチル10重量部を溶解した。2本の滴下ロート内容物を120分間で滴下し、その後温度を100℃に保持して60分間攪拌を継続した。ついで、この樹脂溶液の溶媒をロータリーエバボレーターで除去し、樹脂固体分96%で数平均分子量が4500のアクリル樹脂を得た。攪拌機、冷却管、温度制御装置を備えた1リットルの反応容器に、脱イオン水306重量部、上記工程で得たアクリル樹脂18重量部、ジメチルエタノールアミン2.6重量部を仕込み、かき混ぜながら80℃まで昇温させた。内容物が溶解したのち、攪拌しながら温度を80℃に保持し、これにアゾビスシアノ吉草酸4.8重量部、ジメチルエタノールアミン4.56重量部および脱イオン水48重量部からなる水溶液を仕込んだ。ついで、スチレン26.6重量部、メチルメタクリレート79.8重量部、n-ブチルアクリレート53.2重量部、エチレングリコールジメタクリレート53.2重量部、エチルアクリレート53.2重量部、ジエチルアミノエチルアクリレート16.0重量部からなる混合液を60分間かけて滴下した。滴下後、さらに同温度でアゾビスシアノ吉草酸1.2重量部、ジメチルエタノールアミン1.14重量

部および脱イオン水12重量部からなる混合水溶液を添加し、60分間攪拌を継続して粒子径146nm、架橋度0.9532mmol/g、不揮発分4.5%のカチオニ性の架橋性樹脂微粒子を得た。

【0056】製造例9 カチオニ電着塗料Aシリーズの製造

製造例3で得られたエマルションA 414重量部および製造例4で得られた顔料分散体ペースト91重量部、これに攪拌しながら脱イオン水485重量部、2-エチルヘキシルセロソルブ10重量部、亜鉛化合物として酢酸亜鉛を表1に示す亜鉛イオン量にて添加し、不揮発分が20%の本発明に属するカチオニ電着塗料Aシリーズ3種類と本発明に属しない2種類を得た。

【0057】製造例10 カチオニ電着塗料Bシリーズの製造

製造例7で得られたエマルションB 564.3重量部および製造例7で得られた顔料分散体ペースト115重量部、これに攪拌しながら脱イオン水783重量部、2-エチルヘキシルセロソルブ10重量部、亜鉛化合物として酢酸亜鉛を表1に示す亜鉛イオン量にて添加し、さらに製造例8で得た架橋樹脂微粒子を表1に示す配合量にて添加して、不揮発分が20%のカチオニ電着塗料Bシリーズ3種類を得た。

【0058】実施例1~6および比較例1~2

冷間圧延未処理鋼板を脱脂し、リン酸亜鉛系化成処理剤（サーフайн5000、日本ペイント社製）で前処理したものを陰極にして、製造例9および10で得られたカチオニ電着塗料を乾燥膜厚が20μmになるよう、それぞれ印加電圧150~250V、浴温度28°Cにて電

着塗装した。得られた電着塗膜を水洗し、150°Cおよび160°Cで、20分焼き付けた。得られたそれぞれの塗膜について、光沢および硬化性を調べた。結果を表1に示す。

【0059】また、150°Cで焼き付けた電着塗膜上に、中塗り塗料（「オルガS-90シーラーグレー（N-6）」、日本ペイント社製）を乾燥膜厚が40μmとなるようにエアースプレー塗装し、140°Cで30分間焼き付け中塗り塗膜を形成し、次いで自動車車体用塗料（「オルガT0ブラック」、日本ペイント社製）を、乾燥膜厚30μmとなるようにエアースプレー塗装し、140°Cで30分間焼き付けて上塗り塗膜を形成した。このようにして得られた試験板について、鮮映性を評価した。

【0060】評価方法および評価基準

光沢…150°Cで焼き付けて得られた塗膜を光沢計（BYK-Gardner GmbH社製）を用いて60度光沢を測定した。

硬化性…メチルイソブチルケトンに浸したガーゼで塗膜を50回擦り、塗膜の表面状態により硬化性を判定した。評価の基準は下記の通りである。

○…塗膜変化なし。

△…塗膜スジあり。

×…ガーゼに着色あり。

鮮映性…上塗りまで形成された試験板に対し、鮮映性測定装置（PGD計東京光電社製）で鮮映性を測定した。

（測定値が、高いほど鮮映性は、良好である。）

【0061】

【表1】

No.	カチオニ電着塗料シリーズ	亜鉛イオン量	架橋樹脂微粒子量	光沢	硬化性		鮮映性	
					150°C	160°C		
実施例	1	A	0.2	0	68	○	○	1.0
	2	A	0.4	0	55	○	○	1.0
	3	A	1	0	50	○	○	1.0
	4	B	0.4	3	50	○	○	1.0
	5	B	0.4	5	48	○	○	1.0
	6	B	0.4	15	45	○	○	0.9
比較例	1	A	0	0	98	×	×	0.6
	2	A	0.1	1	90	×	△	0.8

亜鉛イオン量は、塗料固形分100重量部当たりの固形分重量部
架橋樹脂微粒子量は、樹脂固形分100重量部当たりの固形分重量部

【0062】

【発明の効果】本発明の低光沢鉛フリーカチオニ電着塗料組成物は、特定量の亜鉛化合物を含有しているため、高耐食性ならびに低温硬化性を有し、低光沢塗膜を得ることができる。これは、本発明の低光沢鉛フリーカチオニ電着塗料組成物に含有される亜鉛化合物が亜鉛イオンとなって硬化助剤的に機能し、反応が促進され高耐食性ならびに低温硬化性を得られる他、特に塗膜表面での基体樹脂と硬化剤との反応を選択的に促進することによ

り、塗膜表面にマクロ的な凹凸が形成され、光沢の低い塗膜が得られるものと考えられる。よって本発明の低光沢鉛フリーカチオニ電着塗料組成物は、塗装ラインにおいて、基材の歪、撓みを見つけ易く、実用性が向上できる。

【0063】また、本発明の低光沢鉛フリーカチオニ電着塗料組成物は、環境汚染の原因となる鉛系化合物および錫系触媒を含有しておらず、環境に優しい水性塗料として用いることができる。

【0064】また、本発明の低光沢鉛フリーカチオン電着塗料組成物から得られた塗膜上に上塗りを施した場合、鮮映性の良好な塗膜が得られるため、自動車などの

高外観を必要とする複層塗膜の形成に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00	
175/04		175/04	
// C 0 8 G 18/58		C 0 8 G 18/58	
18/80		18/80	

F ターム(参考) 4D075 CA33 CB02 DB02 DC12 EB32
EB38 EB56 EC10
4J034 BA03 DK00 DK03 HA01 HA07
HA08 HC03 HC12 HC17 HC22
HC61 HC64 HC65 HC67 HC71
HC73 HD02 HD03 HD04 HD05
HD07 HD15 MA01 RA07
4J038 DB001 DG302 EA011 GA08
MA02 NA01 PA04